

POLYMER FOR PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND PATTERN FORMING METHOD USING IT**Publication number:** JP2000019732 (A)**Publication date:** 2000-01-21**Inventor(s):** ASAKAWA KOUJI; KIHARA NAOKO; GOKOCHI TORU; OKINO TAKASHI; SHINODA NAOMI**Applicant(s):** TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO**Classification:****- international:** G03F7/039; C08F2/48; C08L25/02; C08L33/04; C08L45/00; H01L21/027; G03F7/039; C08F2/46; C08L25/00; C08L33/00; C08L45/00; H01L21/02; (IPC1-7): G03F7/039; C08F2/48; C08L25/02; C08L33/04; C08L45/00; H01L21/027**- European:****Application number:** JP19980182641 19980629**Priority number(s):** JP19980182641 19980629**Abstract of JP 2000019732 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition, excellent in light transmissivity, excellent in dry-etching tolerance, high in reaction efficiency by an acid catalyst, and excellent in adhesiveness to a substrate, and a pattern forming method giving an excellent pattern shape.

SOLUTION: This photosensitive composition includes an optical acid- producing agent and a copolymer having molecular-weight distribution given by the ratio Mw/Mn of weight-average molecular weight Mw to number-average molecular weight Mn of 1.0 to 1.4 and obtained by living-polymerizing a vinyl monomer having an alicyclic skeleton or a naphthalene skeleton, and/or a (meta) acrylic ester monomer, and this pattern forming method is for developing a photosensitive material using the same by exposing it to light of short wavelengths.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-19732
(P2000-19732A)

(43) 公開日 平成12年1月21日 (2000.1.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
G 0 3 F 7/039	5 0 1	G 0 3 F 7/039	5 0 1 2 H 0 2 i
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48	4 J 0 0 2
C 0 8 L 25/02		C 0 8 L 25/02	4 J 0 1 1
33/04		33/04	
45/00		45/00	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-182641	(71) 出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地
(22) 出願日	平成10年6月29日 (1998.6.29)	(72) 発明者	浅 川 鋼 児 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会 社東芝研究開発センター内
		(73) 発明者	木 原 尚 子 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会 社東芝研究開発センター内
		(74) 代理人	100064285 弁理士 佐藤 一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物用重合体およびこれをもちいたパターン形成方法

(57) 【要約】

【課題】 光透過性に優れ、ドライエッチング耐性に優れ、酸触媒による反応効率が高く、かつアルカリ溶解性、基板との密着性に優れる感光性組成物と、表面粗さの小さい、優れたパターン形状が得られるパターン形成方法の提供。

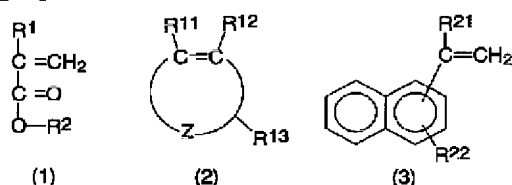
【解決手段】 脂環式骨格またはナフタレン骨格を有するビニル単量体、および／または(メタ)アクリル酸エステル単量体をリビング重合させることにより得られる、重量平均分子量M_wと数平均分子量M_nとの比M_w/M_nで与えられる分子量分布が1.0～1.4の共重合体と、光酸発生剤とを含んでなる感光性組成物と、それを用いた感光性材料を短波長の光で露光して現像するパターン形成方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】脂環式骨格またはナフタレン骨格を有するビニル単量体、および／または（メタ）アクリル酸エステル単量体をリビング重合させることにより得られる、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で与えられる分子量分布が1.0～1.4の共重合体と、光酸発生剤とを含んでなることを特徴とする感光性組成物。

【請求項2】共重合体が、下記一般式（1）～（3）で示されるもののうちの少なくとも1種を単量体として、リビング重合させたものである、請求項1に記載の感光性組成物。

【化1】



ここで、 R^1 、 R^{11} 、 R^{12} 、および R^{21} は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲンからなる群から選ばれる基であり、それぞれ同一でも異なってもよく、 R^2 、 R^{13} 、および R^{22} は、水素、メチル基、エチル基などの炭素数1～15のアルキル基、シクロオレフィン基、環内に酸素を含むシクロオレフィン、環状エーテル基であり、それぞれ同一でも異なってもよく、Zは脂環式骨格を表す。

【請求項3】（1）共重合体が、酸によって共重合体の現像液に対する溶解性を変化させる基を有する、または（2）酸によって現像液に対する溶解性が変化する化合物をさらに含んでなる、請求項1または2に記載の感光性組成物。

【請求項4】脂環式骨格を有するビニル単量体またはナフタレン骨格を有するビニル単量体、および／または（メタ）アクリル酸エステルをリビング重合させることにより得られる、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で与えられる分子量分布が1.0～1.4の共重合体を2種類以上含んでなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性組成物。

【請求項5】2種類以上の共重合体のうち、より低分子量の共重合体がより高分子量の共重合体より溶解抑制基もしくは耐ドライエッチング基の含有率が高い、請求項4に記載の感光性組成物。

【請求項6】下記の工程を含んでなることを特徴とする、パターン形成方法。

（1）脂環式骨格またはナフタレン骨格を有するビニル単量体、および／または（メタ）アクリル酸エステル単量体をリビング重合させることにより得られる、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で与えられる分子量分布が1.0～1.4の共重合体と、光

酸発生剤とを含んでなることを特徴とする感光性組成物を基板上に塗布した感光性材料を準備する工程、（2）前記感光性材料を波長が220nm以下の化学放射線を用いて像様に露光する工程、および（3）露光済みの感光性材料をアルカリ現像液で現像する工程。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置、特に大規模集積回路（LSI）、ハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド、および液晶ディスプレイの微細加工に用いられる感光性組成物、およびこれをもちいたパターン形成に関するものである。

【0002】

【従来の技術】LSI等の半導体集積回路装置、およびハードディスクドライブ等の薄膜磁気ヘッド、液晶ディスプレイをはじめとする各種の微細加工を必要とする電子部品の分野では、リソグラフィ技術による微細加工技術が施されており、感光材料としてフォトリソグが広く採用されている。特に最近では、電子機器の多様化、多機能化、高密度化に伴い、レジストパターンの微細化が要求されている。微細パターンの形成能力の向上の一つの施策として露光光源の短波長化が挙げられるが、このために例えばArFエキシマレーザー（193nm）やYAGレーザーの5倍高調波（213nm）を露光光源に用いた微細パターン形成技術が開発されてきている。

【0003】しかし、このような極短波長の光に対しては、多くの物質は吸光度が大きすぎ、レジストパターンを解像することができない。具体的には、従来のレジスト材料は、この波長領域の光が、1/30μm程度の深さまでしか透過しないため、特殊な組成のレジスト材料が要求されてきている。このため、上記光源に対して高感度、高解像性を有し、かつ微細加工のためのエッチング耐性を有するレジスト材料の開発が望まれている。

【0004】このようなレジスト材料としては、例えば、特開平4-39965号公報などに示されるような、脂肪族炭化水素を骨格に有する重合性化合物と、アルカリ可溶性を有する重合性化合物の共重合体からなるレジストが挙げられる。このレジストは、光透明性に優れ、かつ、ドライエッチング耐性を有するという利点があるが、本発明者らの知る限り、アルカリ溶解性が不充分であった。これは、全くアルカリ溶解性を示さない脂環式化合物と、強力にアルカリ溶解性を示すカルボン酸含有化合物という両極端な物性を有する重合性化合物を共重合したものであることに起因するものと考えられる。このために、現像の際、溶解しやすい部分だけ溶解して溶解が不均一となりやすく、再現性が低い、あるいは未露光部での部分溶解によるクラック、表面あれが生じやすい、基盤界面への現像液のしみこみが生じてパターンが倒壊しやすいという問題も引き起こすようであ

る。さらには共重合体が相分離をおこしやすく、また溶媒への溶解性が不均一で、塗布性が悪く、塗布溶媒の選択に制約もある。

【0005】また、特願平5-4953号明細書に示されているような、共役した複合芳香族環からなることを特徴とするレジストが報告されている。かかるレジストは、ドライエッチング耐性が現在知り得るレジスト材料の中で最も優れ、アルカリ溶解性や、溶媒への溶解性、基板への密着性は、従来のフェノール樹脂のそれと同程度である。しかし、上述のような波長領域の光に対する透明性は、前者より劣るために、高い精度でパターンを形成することが困難である。

【0006】これらに対応してその露光光源に対して高い光透過性を示し、かつ微細加工のための優れたアルカリ溶解性を有するレジスト材料の開発が望まれてきている。

【0007】本発明は、上記従来の問題点を解決するためになされたもので、短波長の紫外線に対して高い光透過性を示し、かつ優れたアルカリ溶解性、かつ基板との密着性、さらにはドライエッチング耐性を示すレジスト組成物を提供しようとするものである。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点を鑑みてなされたものである。その課題とするところは、極短波長の紫外線、特にArFエキシマレーザーに対して、高感度、高解像性を有し、かつパターン形成のプロセスを通じて安定性の高い、レジスト材料として好適な感光性組成物を提供することである。

【0009】アクリル樹脂系のレジストをラジカル重合すると、 $0.15 \mu\text{m L/S}$ のパターンが得られることが分かっている。また、特開平9-325498号公報に開示したように主鎖に脂肪族の環状炭化水素を導入することにより、良好な耐ドライエッチング性を得ている。

【0010】これらのレジスト材料はラジカル重合により得られている。ラジカル重合では、重合開始剤の量や重合温度を制御することによって、分子量を制御することができる。これにより、微細なパターンを解像することが可能になる。しかしながら、ラジカル重合では分子量分布を制御することは困難である。このため、得られた樹脂はポアソン分布を示し、広い分子量分布を示す場合が多い。全く同じ組成を持つ重合体であっても、分子量が異なると現像液にたいする溶解性が異なることは理論的にも説明されている（詳細後記）。このため分子量分布が広いと、現像液に対する溶解性が異なる樹脂が混ざっていることになり、溶解が不均一となりやすい。

【0011】そこで我々は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）法により分子量により分離し、分子量分布の狭い樹脂を得た。この結果、分子量のそろった樹脂をもちいると、基板との界面で垂直なパタ

ーンが得られ、レジスト表面の荒れも減少することが分かった。このように分子量をそろえるとパターン形状が改善されることが判明した。

【0012】しかしながら、ラジカル重合で得られた樹脂をGPCなどで分離することは、複雑な操作が必要であり、さらには収率が10%以下と非常に低い場合が多い。

【0013】

【課題を解決するための手段】〔発明の概要〕

＜要旨＞本発明の感光性組成物は、脂環式骨格またはナフタレン骨格を有するビニル単量体、および／または（メタ）アクリル酸エステルをリビング重合させることにより得られる、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で与えられる分子量分布が1.0～1.4の共重合体と、光酸発生剤とを含んでなることを特徴とするものである。

【0014】また、本発明のパターン形成方法は、下記の工程を含んでなることを特徴とするものである。

（1）脂環式骨格またはナフタレン骨格を有するビニル単量体、および／または（メタ）アクリル酸エステル単量体をリビング重合させることにより得られる、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で与えられる分子量分布が1.0～1.4の共重合体と、光酸発生剤とを含んでなることを特徴とする感光性組成物を基板上に塗布した感光性材料を準備する工程、（2）前記感光性材料を波長が220nm以下の化学放射線を用いて像様に露光する工程、および（3）露光済みの感光性材料をアルカリ現像液で現像する工程。

【0015】＜効果＞本発明によれば、光透過性に優れ、ドライエッチング耐性に優れ、酸触媒による反応効率がよく、かつアルカリ溶解性、基板との密着性に優れた感光性組成物が提供される。

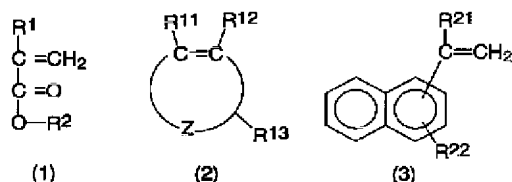
【0016】また、本発明のパターン形成方法によれば、表面粗さの小さい、優れたパターン形状のパターンが形成される。

【0017】〔発明の具体的な説明〕本発明の感光性組成物に含有される重合体は、脂環式骨格またはナフタレン骨格を有するビニル単量体、および／または（メタ）アクリル酸エステルをリビング重合させることにより得られる、重量平均分子量 M_w と数平均分子量 M_n との比 M_w/M_n で与えられる分子量分布が1.0～1.4の共重合体である。

【0018】この共重合体は、下記一般式（1）～

（3）で示される単量体のうちの少なくとも1種を成分として含有し、リビング重合させることにより得られるものであることが好ましい。

【化2】



ここで、 R^1 、 R^{11} 、 R^{12} 、および R^{21} は、それぞれ、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、シアノ基、ハロゲンからなる群から選ばれる基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。具体的には水素、メチル基、エチル基、メトキシ基、エトキシ基、塩素、フッ素、シアノ基、およびその他が挙げられる。 R^2 、 R^{13} 、および R^{22} は、水素、メチル基、エチル基などの炭素数1～15のアルキル基、シクロオレフィン基、環内に酸素を含むシクロオレフィン、環状エーテル基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。具体的には、水素、メチル基、エチル基、シクロヘキシル基、1-イソプロピル-4-メチルシクロヘキシル基、フラニル基、ピラニル基、アダマンチル基、およびその他が挙げられる。

【0019】また、 R^2 、 R^{13} 、および R^{22} は、それぞれ独立に水酸基、カルボキシ基、およびその他で置換されていてもよい。

【0020】(2)式のZは単純および／または有橋の脂環式骨格であり、例えばシクロヘキシル骨格、ノルボルニル骨格、イソボルニル骨格、アダマンチル骨格、メンチル骨格、トリシクロデカニル骨格、ビスシクロペンタン骨格、およびその他である。

【0021】シクロオレフィン基としては、より具体的には、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロヘプタン環、シクロオクタン環やこれらに橋かけ炭化水素鎖が導入されたもの、スピロヘプタン、スピロオクタンなどのスピロ環、ノルボルネン環、アダマンタン環、ボルネン環、メンチル環、メンタン環、などのテルペン環、ツジヤン、サピネン、ツジョン、カラン、カレン、ピナン、ノルピナン、ボルナン、フェンカン、トリシクレン、コレステリック環などのステロイド、タンジェウサン、ジギタロイド類、ショウノウ環、イソショウノウ環、セスキテルペン環、サントン環、ジテルペン環、トリテルペン環、ステロイドサポニン類などが例示される。

【0022】このとき、具体的には、脂環式骨格を有する重合性化合物、酸によってアルカリ溶解性が変化する重合性化合物、及びアルカリ可溶性基を有する重合性化合物、ヒドロキシアルキルエステルを側鎖に持つアクリル重合性化合物を組み合わせた重合体などが本発明の感光性組成物のアルカリ可溶性樹脂として用いられる。

【0023】また、本発明において重量平均分子量 M_w 光散乱法X線小角散乱法によって、 M_n は浸透圧法、沸点上昇法、粘度法などによって測定することができる。より簡便にはゲルパーミエーションクロマトグラフィー

法(GPC)によって、ポリスチレン換算の M_w と M_n を測定することができる。本願明細書においては、特に断らない限りGPCによる測定値を記載している。

【0024】これらの構造の重合体はラジカル重合により得ることができるが、本発明のごとくりビング重合により得られる分子量分布の狭い重合体を用いることで、表面荒れのない基板との接触面において裾引きの少ない良好なパターンを得られることがわかった。

【0025】ラジカル重合法は重合法としては簡単な方法であり、レジスト樹脂を重合する方法として広く用いられている。しかし、分子量の制御が難しく、一般に広い分子量分布を持つ。もう1つの欠点は、ラジカルの寿命によって反応が決まるため、ラジカルが発生してから比較的短時間で反応が終了してしまうため、単量体の立体障害を受けやすいことがあげられる。特に本願で問題にしているアクリル樹脂や主鎖脂環樹脂、ナフタレン含有樹脂はいずれも単量体が非常に嵩高く、特に分子量の制御が難しいことは良く知られている。本発明者もこの点でかなり努力をしたが、アクリル樹脂や主鎖脂環樹脂、ナフタレン含有樹脂では、全く同一組成にも係わらず分子量と分子量分布の影響のため、なかなか再現性がとれないことが多かった。これを解決するためには、重合反応の活性点を長時間に渡って生かすことのできる1つの反応が一瞬で終わらないリビング重合をもちいると効果的であることを見出した。これに対し、ベンゼン環などは、空間に占める割合が小さいため、これまでのレジスト樹脂の代表であったノボラック樹脂やPHS樹脂はラジカル重合によっても分子量および分子量分布の制御が、それほど困難ではなかった。

【0026】即ち、上記重合体を得るためにリビング重合を行うと、分子量分布の狭い M_w/M_n が1.0～1.4程度の樹脂が得られる。このとき、リビングアニオン重合法の重合開始剤としてブチルリチウム、ジフェニルヘキシルリチウム、フルオレニルリチウム、1,1-ジフェニル-3-メチルペンチルリチウム、 α -メチルスチレンリチウムなどのアルキルリチウム類、ナトリウムベンゾフェノンケチル、ナトリウムナフタレン、 α -メチルスチレンナトリウム、ビフェニルナトリウム、フルオレニルナトリウム、ベンジルナトリウムなどのアルカリ金属試薬類、ベンジルナトリウムとジベンゾ-18-クラウンエーテルの錯体など、クミルセシウム、フルオレセシウムなどの有機セシウム類、ナトリウムやカリウムのアルコキシドあるいはアミド類、ナトリウム-セシウムのクラウンエーテル錯体、ブチルマグネシウムブロミド、フェニルマグネシウムブロミド、ナフチルマグネシウムブロミド、ビニルベンジルマグネシウムクロリド、シクロヘキシルマグネシウムブロミドなどのグリニャール試薬類、ポリフィリンのアルミニウム錯体類が挙げられる。

【0027】重合溶媒としては、テトラヒドロフラン、

テトラヒドロピランなどの環状エーテル類、n-ヘキサン、ジメトキシエタン、シクロヘキサン、ジオキサンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族化合物、塩化メチレン、クロロホルムなどのハロゲン化アルキルなどが挙げられる。

【0028】このような重合体において、官能基を側鎖に持つアクリル重合性化合物は、重合に供する単量体の20~80m〇1%程度であることが望ましい。20m〇1%以下だとドライエッチング耐性が低下し、80m〇1%以上ではアルカリ現像液に対し溶解性の変化が不十分となり、パターン形成ができなくなることがあるので注意が必要である。しかしながら、一般の脂環式骨格を有する重合性化合物と組み合わせる場合は、ドライエッチング耐性に支障のない程度に、アクリル重合性化合物を20m〇1%以下にしてもよい。

【0029】本発明の感光性組成物において、ArFエキシマーレーザーの波長である193nmの透明性が優れていることが好ましく、具体的には、この重合体の193nmの吸光度が、1ミクロンあたり2以下であることが好ましい。

【0030】ここで、この重合体の193nmの吸光度を小さくするためには、以下に示すような酸性置換基と脂環式化合物の組み合わせによる重合性化合物を使用することが望ましい。プロパノンオキシムやプロパナルオキシム基、ヒドロキシイミノペンタノン、デメチルグリオキシムのような、ケトンオキシム構造を含むアルキル基、サクシンイミドやピロリジンジオンのようなジカルボン酸イミドおよび、N-ヒドロキシサクシンイミド構造を含むアルキル基、シクロペンテン1, 3ジオンや

$$\Delta G_1/RT = (1/N) \phi 1 n \phi + (1-\phi) 1 n (1-\phi) + \chi \phi (1-\phi) \quad (1)$$

ここでNは重合度(分子量に比例する)、φは樹脂の分率(この場合現像液中なのでかなり小さいφ<0.01)、およびχは樹脂と現像液に相互作用パラメーター(大きいと溶けにくくなる)、である。

【0034】(1)式より、χの大きさが大きいほど溶解性がなくなる。レジストでは熱力学的には、このχが露光、露光後の加熱処理(以下PEBという)のプロセス間によって引き起こされた化学変化によって小さくなるため、現像液にとけやすくなる。

【0035】このとき、分子量が違えばNが変わるため、(1)式の第1項が変化する。具体的には分子量が大きくなると、第1項が小さくなり、第1項は常に負であるため、系の混合の自由エネルギーΔG₁は大きくな

$$\Delta G_2/RT = (1/N_1) \phi 1 n \phi + (1/N_2) (1-\phi) 1 n (1-\phi) + \chi_{12} \phi (1-\phi) \quad (2)$$

【0039】単量体1, 2の各成分間のχ₁₂と溶解度パラメーターの関係は以下のようにあらわせる。

$$\chi_{12} = (v^*/RT) | \delta_1 - \delta_2 |^2$$

v*はモル体積、δ₁は共重合体中の単量体成分1の溶解

アセチルアセトン、3メチル-2, 4ペンタンジオンのようなジカルボニルメチレン構造を含む置換基、カルボキシル基、スルファミド構造を有する置換基、多置換スルフォニルメタン構造を含むアルキル基、ヘキサントールなどのチオールを含むアルキル基、ヒドロキシシクロペンテノンのようなエノール構造を含むアルコール、フルフリルアルコール構造を含む置換基、アミック酸構造を含むアルキル基等が挙げられる。ここで、吸光度を低くするためには、置換基として単環の芳香族基を含まないことが好ましい。

【0031】しかしながら、このような化合物は、有機溶媒に対する溶解性が良くなく、またアルカリ現像液に対する溶解性は非常に悪い。アルカリ現像液に対する溶解性を高めようとすると、基板との密着性が低下し、パターンの剥がれが起ってしまうことがある。また、分子量分布のため溶解速度が各々の高分子鎖によって異なり、均一に溶けないため、良好なパターン形状が得られないこともある。

【0032】レジストとして用いている樹脂の分子量を低分子量化させると解像性が向上することが分かっているが、分子量を小さくし過ぎるとレジストとしての強度などに問題がでけると予想される。また、分子量の分布も大きな要因になっていることも分かっている。ここで分子量の分布があったときに、どのような溶解挙動をとるか理論的に検討してみると以下の通りである。

【0033】まず、樹脂の溶解を予想するには、混合の自由エネルギーを考えなければならない。高分子系と溶液の混合の自由エネルギーは、次のように予想される。

る。ΔG₁は0より大きいと溶解しなくなるため、高分子成分は溶解せず、低分子成分のみ溶解することが予想される。

【0036】このような結果、分子量分布が広い樹脂では、レジストの不均一な溶解が起こる可能性が高い。このため、分子量分布の狭い単分散の樹脂が望まれる。

【0037】さて、以下のような考察からフェノールやアルコールなどをベースとする重合体より、カルボン酸を含む重合体の方が単分散にする効果が高い。

【0038】(1)式においては、重合体を単一系として考えたが、重合体を単量体2種類以上の共重合体として考えると、(1)式と同様の考え方ができ、重合体内での自由エネルギーを考えることができる。

度パラメーターである。

【0040】一般に化学増幅型レジストは、2種類以上の単量体成分を共重合体にして用いている。溶解度パラメーターは、一般に非極性のものは小さく、極性の高い

ものは大きい。例えば、化学増幅型レジストでよく用いられるPHSは10 (cal 10.5/cm^{1.5}) 程度であり、これをトープチルで保護したものは8.5程度の値を示す。

【0041】これに対し、ArF用レジストとして有望なアクリル樹脂や主鎖脂環樹脂などの樹脂では、ポリアクリル酸が12、ポリメタクリル酸が11.2、ポリノルボルネンカルボン酸が12の値を示す。これをトープチルで保護すると8~9程度の値になる。

【0042】これより、ArF用レジストのアクリル樹脂や主鎖脂環樹脂の方が、KrFで主流のPHSに比較し、保護されている部分と保護されていない部分の溶解度

樹脂	ArF用レジスト	KrF用レジスト
	アクリル樹脂や主鎖脂環樹脂	PHS
未保護の部分の δ	11~12	10
保護された部分の δ	8~9	8~9
δ の差	大きい	小さい
分子量による自由エネルギーの差	大きい	小さい
分子量分布の影響	大きい	小さい

【0043】この結果、現像時の表面荒れが狭分子量化で低減されることが予想される。また、この効果もArF用樹脂の方が高いことがわかる。

【0044】エッチング時も分子量の影響は現れ、狭分子量化した樹脂の方が表面荒れが少ない。また、ArF用レジストが主流となる世代では高解像力化のためレジスト膜厚はさらに薄くなることが予想され、表面荒れの

$$\Delta G_3 = (1/2N) \phi 1 n \phi + (1-\phi) 1 n (1-\phi) + \alpha \phi (1-\phi) \quad (3)$$

となる。ここで注意しなければならないのは、第1項は常に負であるから、

$$\Delta G_1 < \Delta G_3 \quad (4)$$

となる点である。

【0046】ここで酸によってある一定の割合で保護基が分解すると仮定する。この分解率は分子量に依存しないと考えられる。(1)式(3)式では、保護基が分解することにより α のみが変化し小さくなる。酸による分解率が分子量に依存しなければ、(1)式(3)式の α の変化量は同じである。

【0047】樹脂の溶解は ΔG が負になると始まるため、溶解した部分は $\Delta G < 0$ であり、溶解しないでパターンとして残る部分は $\Delta G > 0$ である。よって、分子量分布がない系であれば、 $\Delta G = 0$ がレジストパターンの輪郭となる。しかし、分子量分布がある時、レジストパターンの輪郭は、

$$\Delta G_1 < 0 < \Delta G_3 \quad (5)$$

の状態になり、 ΔG_1 のみが負、つまり低分子量のものだけ溶解することになる。さらに分子量分布が広くなると

$$\Delta G_1 < 0 < \Delta G_3 \quad (6)$$

パラメーター差が大きいことがわかる。さらに(2)式にこの結果を当てはめると、分子量が異なると保護されている部分と保護されていない部分の組成比が全く同じであっても((2)式において、 $N_1:N_2$ の比は同じであるが、 N_1+N_2 が異なる場合)、系の自由エネルギーが異なることがわかる。これはすなわち、現像液に対する溶解性が異なることを示している。分子量分布が広いということは、違う自由エネルギーのものを沢山包括しているということであり、アクリル樹脂や主鎖脂環樹脂ではPHS樹脂に比べ分子量分布の影響を受けやすく、分子量分布を小さくした方が系が安定であることがわかる。

影響がデバイス性能に与える影響が大きくなるため、ArF用レジストにおいて狭分散化によるエッチング時の表面荒れ防止効果は極めて大きい。

【0045】さらに分子量の効果を考察するため、以下のように単純化した系を考察する。分子量分布を考えるため、単純化して分子量が2倍の重合体の場合、

になり、数十nmオーダーの不均一な溶解が始まる。このため微細なパターンの形成が難しくなる。このため、熱力学的には分子量分布が広くなることは、決してパターン形成に良いことではないことがわかる。

【0048】しかし、溶解や現像には樹脂の高分子同士の絡み合い(分子量の2乗)によるレプテーション(すり抜け)時間や、現像液への拡散(回転半径の2乗、つまり分子量の1.2乗)などの動力学的要素がからんでくるため、低分子量成分をいれと、一定の溶解速度が保証される。

【0049】これより、リビング重合で重合させた狭分子量の樹脂を2種類以上を混合し、遠紫外線の照射により酸が発生する感光剤から発生させた酸により現像液に対する溶解性が変化する化合物もしくは基を含む感光性組成物が好ましいことがわかる。

【0050】ここで熱力学的不均一をさけ、かつ動力学的要素である低分子を加えるには、

$$\Delta G_1 = 0 = \Delta G_2$$

となる組成にすれば良いわけである。これは(1)式に比べ(3)式の α を小さくすることにより達成される。このため、保護率の高いもしくは脂環などが多い低分子

量成分と、保護率の低い高分子量成分を組み合わせるのが良いことがわかる。

【0051】これより、リビング重合で重合した樹脂を2種類以上混合したとき、低分子量の樹脂の方が高分子量の樹脂より溶解抑止基もしくは耐ドライエッチング基の含有率が大きいことを特徴とし、遠紫外線の照射により酸が発生する感光剤から発生した酸により現像液に対する溶解性が変化する化合物もしくは基を含む感光性組成物が好ましいことがわかる。

【0052】上述のようなアルカリ可溶性の重合体は、重合体単独では感光性を有さない。そのため、例えば、化学放射線の照射により酸を発生する化合物（以下、光酸発生剤と称する）などの感光剤および／または、溶解抑止剤を配合することにより感光性組成物とする。芳香環を全く含有しない光酸発生剤（例えばCMS-105、DAM-301、NDI-105やEPI-105（みどり化学製）、溶解抑止剤（アダマンタン-tert-ブチルエステルやコール酸-tert-ブチルエステルの結合したものなど）との組み合わせとして感光性組成物とすることが可能であるが、この場合、耐熱性が低下するなどの欠点があり、芳香族化合物である光酸発生剤がより望ましい。

【0053】本発明に用いることができる光酸発生剤としては、下記のものを挙げることができる。

(イ) トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムビレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムナフタレンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、(ヒドロキシフェニル)ベンゼンメチルスルホニウムトルエンスルホネート、1-(ナフチルアセトメチル)チオラニウムトリフレート、シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジシクロヘキシル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、ジメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウムトリフレート、S-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホン酸、Se-(トリフルオロメチル)ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホン酸、I-ジベンゾチオフェニウムトリフルオロメタンスルホン酸等のヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ビリジウム塩等のオニウム塩、(ロ) 1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホニルクロリド、2, 3, 4, 4-テトラヒドロベンゾ

フェノンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル、1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンの1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル等の1, 3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等のジアゾケトン化合物、(ハ) 1, 1-ビス(4-クロロフェニル)-2, 2, 2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-S-トリアジン等のハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物等のハロゲン含有化合物、および(ニ) 4-トリスフェナシルスルホン、メチルフェナシルスルホン、ビス(フェニルスルホニル)メタン等のβ-ケトスルホン、β-スルホニルスルホン等のスルホン化合物。

【0054】この際、これらの添加物が単環の芳香環を有する化合物の場合、透明性が著しく減少するので多く配合するのは好ましくない。他方、芳香族が、共役した多環芳香族化合物の場合、透明性が向上し、より好ましいものとなる。

【0055】なお、共役した複合芳香環とは、複数の芳香環が、共役した状態にある定まった分子構造を有することを示す。ここで共役とは、2重結合がひとつおきに平面に近い状態に整列した状態を言う。

【0056】この例としてナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、ビレン環、ナフタセン環、クリセン環、3, 4-ベンゾフェナントレン環、ペリレン環、ペンタセン環、ビセン環があげられる。またピロール環、ベンゾフラン環、ベンゾチオフェン環、インドール環、ベンゾオキサゾール環、ベンゾチアゾール環、インダゾール環、クロメン環、キノリンジノリン環、フタラジン環、キナゾリン環、ジベンゾフラン環、カルバゾール環、アクリジン環、フェナントリジン環、フェナントロリン環、フェナジン環、チアントレン環、インドリジン環、ナフチリジン環、プリン環、プテリジン環、フルオレン環などがこれに相当する。なかでも特に該芳香環がナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環のうちから選択されたものである場合、透明性およびドライエッチング耐性が高いので望ましい。これらの骨格はレジストを形成する酸発生剤や溶解抑止剤の主鎖骨格や側鎖骨格に導入することができる。

【0057】具体的には光酸発生剤としては、ナフタレン骨格やジベンゾチオフェン骨格を有するオニウム塩やスルフォネート、スルフォニル、スルファミド化合物などを挙げることができる。より具体的な例としては、NAT-105、NDS-105などのナフタレン環を有するスルフォニウム塩、NDI-106などのナフタレン含有塩素化トリアジン、ナフタリジルトリフレートなどのスルフォン酸イミド（以上みどり化学）、ジベンゾチオフェン誘導体のオニウム塩（ダイキン化学）、ナフ

タレンバイスルフォンなどの化合物が挙げられる。これらの化合物のアルカリ溶解性樹脂への添加量は、少なくとも0.1%以上20%未満であることが望ましい。前記感光性組成物への光酸発生剤の添加量が0.1%未満であると感度低下をひきおこすことがあり、逆に20%以上であると塗膜性能が著しく低下することがあるので注意が必要である。

【0058】本発明の重合性化合物は、光酸発生剤より発生した酸を触媒として分解するため、溶解抑止基を有する化合物もしくは溶解抑止剤の添加は必須ではない。しかし、露光部と未露光部の溶解速度の差を大きくするため、溶解抑止基を有する化合物もしくは溶解抑止剤の添加をすることもできる。このような化合物としては、例えば米国特許第4491628号および4603101号各明細書、特開昭63-27829号公報等に記された化合物を用いることができる。これらのうち、芳香環が、縮合多環式芳香環のものであることが好ましい。あるいは縮合多環芳香環骨格にカルボン酸やフェノール性水酸基を有する化合物のヒドロキシ末端の一部または全部を酸で分解可能な保護基で置換したものであれば使用できる。例えばその保護基はtert-ブチルエステルやtert-ブチルカーボネート、テトラヒドロピラニル基、アセタール基等があげられる。かかる化合物をより具体的に例示すれば、ナフタレンやアントラセンの、ポリヒドロキシ化合物のtert-ブチルカーボネート、ナフトールフタレインのtert-ブチルカーボネート、キナザリンやキニザリン、ナフトールノボラック樹脂のtert-ブチルカーボネート、などが例示される。

【0059】これらの化合物の感光性組成物への添加量は、少なくとも3重量%以上40重量%未満が望ましい。これらの化合物の前記感光性組成物への添加量が3重量%未満であると解像性低下をひきおこすことがあり、逆に40重量%以上であると塗膜性能あるいは溶解速度が著しく低下することがあるので注意が必要である。通常10~30重量%の間がより望ましい。なお、かかる化合物がアルカリ可溶性高分子化合物である場合、上述のアルカリ可溶性樹脂を兼ねることも可能である。

【0060】酸によって分解しえる置換基の例としては、下記のを挙げるができる。

(イ) エステル類、例えばt-ブチルエステル、イソプロピルエステル、エチルエステル、メチルエステル、ベンジルエステル、テトラヒドロピラニルエステル、テトラヒドロフランエステル、メトキシエトキシメチルエステル、2-トリメチルシリルエトキシメチルエステル、3-オキシシクロヘキシルエステル、イソボルニルエステル、およびその他、(ロ) エーテル類、例えばテトラヒドロピラニルエーテル、t-ブトキシカルボニルエーテル、t-ブトキシメチルエーテル、4-ペンテニ

ロキシメチルエーテル、テトラヒドロピラニルエーテル、テトラヒドロチオピラニルエーテル、3-ブromoトラヒドロピラニルエーテル、1-メトキシシクロヘキシルエーテル、4-メトキシテトラヒドロピラニルエーテル、4-メトキシテトラヒドロチオピラニルエーテル、1,4-ジオキサン-2-イルエーテル、テトラヒドロフランエーテル、テトラヒドロチオフランエーテル、2,3,3a,4,5,6,7,7a-オクタヒドロ-7,8,8-トリメチル-4,7-メタノベンゾフラン-2-イルエーテル、t-ブチルエーテル、およびその他、(ハ) アルコキシカルボネート類、例えばt-ブトキシカルボネート、メトキシカルボネート、エトキシカルボネート、およびその他、(ニ) シリルエーテル類、例えばトリメチルシリルエーテル、トリエチルシリルエーテル、トリフェニルシリルエーテル、トリイソプロピルシリルエーテル、ジメチルイソプロピルシリルエーテル、ジエチルイソプロピルシリルエーテル、ジメチルセキシルシリルエーテル、t-ブチルジメチルシリルエーテル、ジ-t-ブチルシリルエーテル、1,3-1',1',3',3'-テトライソプロピルジシロキサンリデンエーテル、テトラ-t-ブトキシジシロキサン-1,3-ジイリデンエーテル、およびその他、

(ホ) シリルエステル類、例えばトリメチルシリルエステル、トリエチルシリルエステル、イソプロピルジメチルシリルエステル、ジ-t-ブチルメチルシリルエステル、(ヘ) 非環状アセタールまたは非環状ケタール類、例えばメチレンアセタール、エチリデンアセタール、メトキシメチレンアセタール、エトキシメチレンアセタール、2,2,2-トリクロロエチリデンアセタール、I-t-ブチルエチリデンケタール、イソプロピリデンケタール(アセトナイド)、およびその他(ト) 環状アセタールまたは環状ケタール類、シクロペンチリデンケタール、シクロヘキシリデンケタール、シクロヘプチリデンケタール、ジメチルアセタール、ジメチルケタール、ビス-2,2,2-トリクロロエチルアセタール、ビス-2,2,2-トリクロロエチルケタール、ダイアセチルアセタール、ダイアセチルケタール、1,3-ジオキサン、5-メチレン-1,3-ジオキサン、5,5-ジブromo-1,3-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、4-ブromoメチル-1,3-ジオキソラン、4,3'-ブテニル-1,3-ダイオキソラン、4,5-ジメトキシメチル-1,3-ダイオキソラン、およびその他、

(チ) オルソエステル類、例えばジメトキシメチレンオルソエステル、1-メトキシエチリデンオルソエステル、1-エトキシエチリデンオルソエステル、1,2-ジメトキシエチリデンオルソエステル、1-N,N-ジメチルアミノエチリデンオルソエステル、2-オキサシクロペンチリデンオルソエステル、およびその他、

(リ) シリルケテンアセタール類、例えばトリメチルシリルシリルケテンアセタール、トリエチルシリルケテン

アセタール、 α -ブチルジメチルシリルケテンアセタール、およびその他、(ヌ)シアノヒドリン類、例えば α -トリメチルシリルシアノヒドリン、 α -1-エトキシエチルシアノヒドリン、 α -テトラヒドロピラニルシアノヒドリン、およびその他、ならびに(ル)オキサゾール類、例えばオキサゾール、2-アルキル1, 3-オキサゾリン、4-アルキル-5-オキソ-1, 3-オキサゾリン、5-アルキル-4-オキソ-1, 3-ジオキサラン、およびその他。

【0061】より好ましくは、 α -ブチルメタクリレート、 α -ブチル-3-ナフチル-2-プロペノエートやトリメチルシリルメタクリレートやテトラヒドロピラニルメタクリレートのような α -ブチルエステル、トリメチルシリルエステル、テトラヒドロピラニルエステルを側鎖に有するアクリル系あるいはビニル系化合物の共重合体に、光酸発生剤、必要に応じて溶解抑制剤を添加した感光性組成物が例示される。

【0062】感光性組成物が溶解抑制剤を含んでなる場合には、樹脂成分に溶解抑制基を必ずしも導入する必要はない。また、樹脂成分の共重合組成としてアルカリ溶解性を与えるメタクリル酸などのアルカリ可溶性基を有するビニル系化合物が共重合させることもできる。

【0063】また、溶解抑制基とアルカリ可溶性基を同時に含有する3元共重合以上の重合体は、樹脂1成分でアルカリ可溶性と溶解抑制性との2つの機能を与え得ることができる。この場合、重合体中における溶解抑制基の割合は、10~80mol%程度とすることが好ましい。10mol%未満であると、溶解抑制機能が発現しないことがあり、未露光部も溶解してしまいパターンの解像ができないことがある。一方、80mol%を超えると密着性が極端に悪化し、パターンの形成が困難になり、また、感光性組成物が疎水性が強くなりすぎ、現像液がはじいてしまいパターン形成ができないことがある。

【0064】本発明の感光性組成物は、アルカリ可溶性樹脂と、酸の作用により溶解性が変化する化合物、および、化学放射線の照射によって酸を発生する化合物を溶媒に溶解させ、この溶液をろ過して調整することにより調整される。ここで用いる溶媒として、例えば、(イ)ケトン系溶媒、例えばアセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、およびその他、(ロ)セロソルブ系溶媒、例えばメチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、およびその他、ならびに(ハ)エステル系溶媒、例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソアミル、 γ -ブチラクトン、3-メトキシプロピオン酸メチル、およびその他、を挙げることができる。さらに、感光性組成物によっては、溶解性を向上させるため、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアルデヒド、N-メチルピロリジン等を用いてもよい。

【0065】さらに、近年低毒性溶媒への代替溶媒として注目されている、メチルプロピオン酸メチルなどのプロピオン酸誘導体、乳酸エチルなどの乳酸エステル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの溶媒も用いることができる。

【0066】前述の溶媒は、単独で使用しても、または混合物の形で使用してもよい。また、これらの溶媒はキシレン、トルエン、イソプロピルアルコール等の脂肪族アルコールを適量含んでもよい。

【0067】なお、本発明の感光性組成物には、前記した成分に加えて、必要に応じて、塗膜改質剤としての界面活性剤、密着促進剤、塩基性物質、エポキシ樹脂、重合体(例えばポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、プロピレンオキシド-エチレンオキシド共重合体、ポリスチレン、およびその他)、または反射防止剤としての染料を配合してもよい。

【0068】次に、ポジ型レジストの例に挙げて、本発明の感光性組成物を用いたレジストパターンの形成方法について説明する。

【0069】まず、上記溶媒に溶解された感光性組成物を、回転塗布法またはディッピング法によって基板上に塗布した後、200℃以下、より好ましくは70~120℃、で乾燥してレジスト膜を形成する。ここで用いる基板としては、例えば、シリコンウェハ、表面に各種の絶縁膜や電極、配線が形成されたシリコンウェハ、ブランマスク、GaAs、AlGaAsなどのIII-V族化合物半導体ウェハ等を挙げることができる。また、クロムまたは酸化クロム蒸着マスク、アルミ蒸着基板、IBPSGコート基板、PSGコート基板、SOGコート基板、カーボン膜スパッタ基板等を使用してもよい。

【0070】次いで、所定のマスクパターンを介して前記レジスト膜に化学放射線を照射してパターン露光を行う。このパターン露光に用いられる光源としては、ここで化学放射線としては、例えば、低圧水銀ランプのi線、h線、g線、キセノンランプ光、KrFやArF等のエキシマレーザー光のような深紫外線などの各種紫外線、X線、電子線、ガンマ線、中性子線、イオンビーム等が使用され得るが、ArFのエキシマレーザーを用いた露光に、本発明の効果が最も発揮される。

【0071】続いて、パターン露光後のレジスト膜を、熱板上や加熱炉中での加熱あるいは赤外線照射などにより、約50~180℃、好ましくは約60~120℃、で熱処理(バーク)を適宜施す。熱処理にかかるバークによって、レジスト膜の露光部では、露光により発生した酸が触媒として働き、酸により分解する置換基を有する化合物と反応する。当該温度が50℃未満であると、光酸発生剤により生じた酸を、酸により促進する置換基を有する化合物と十分に反応できない恐れがあり、180℃を超えると、レジスト膜の露光部分および未露光部分にわたって、過度の分解や硬化が発生する恐れがあ

る。

【0072】こうして、酸により分解する置換基を有する化合物は、その置換基が分解してアルカリ可溶性の化合物に変化する。なお、場合によっては、室温においても十分な長期間放置することにより、前記の露光後ベークと同様の効果が得られることがある。

【0073】次いで、ベーク後のレジスト膜をアルカリ溶液を用いて浸漬法、スプレー法などにしたがって現像処理することで、レジスト膜の露光部を選択的に溶解除去し、所望のパターンを得る。ここで、現像液として用いるアルカリ溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム等の水溶液のような無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液などの有機アルカリ水溶液、これらにアルコール類、界面活性剤を添加したものを挙げることができる。現像処理後の基板およびレジスト膜（レジストパターン）に対しては、通常、水などを用いてリンス処理を施し、さらに乾燥させる。

【0074】なお、上述したような工程以外の他の工程が付加されていても何等差し支えない。例えば、レジスト膜の下地として平坦化形成工程、レジスト膜と基板や下地との密着性向上のための前処理工程、基板からの反射光を防ぎ良好なレジストパターンを得るための、反射防止膜を施す工程、レジスト膜の現像後に現像液を水で除去するリンス工程、ドライエッチング前の再照射工程等を適宜ほどこすことができる。

【0075】本発明の感光性組成物は、アルカリ溶解性が極めて良好であるので、これをもちいたレジストパターンにはクラックや表面あれが生じることなく、パターンが倒壊することもない。しかも、高い再現性をもってパターンを形成することができる。得られるパターンは、極めて解像性が良好であり、例えば、このレジストパターンをエッチングマスクとしたドライエッチングで、露出した基板等に0.15 μ m程度の微細なパターンを忠実に転写することができる。

【0076】本発明のレジスト組成物を用いたパターン形成を具体的に述べると以下の通りである。

【0077】

【実施例】重合例-1

メンチルアクリレート0.043mol、テトラヒドロピラニルメタクリレート0.057molを混合した。アルゴン雰囲気下で液体窒素温度で3回凍結脱気をおこなった。これを単量体原液とした。

【0078】反応は窒素雰囲気下、シュレンク管中で行ない、試薬の移動は注射器を用いて行なった。トルエンおよびTHFはナトリウム上で還流したのち、窒素雰囲気下で蒸留した。単量体は活性化した塩基性アルミナカラムおよび活性化したモレキュラーシーブのカラムを通

して精製した。

【0079】2,6-ジ-*t*-ブチルフェノール（Aldrich社、99+％）（8.87g、40.2mmol）を25mlの乾燥トルエンに溶かした。これに攪拌しながら、Al(*i*-Bu)₃のトルエン溶液（Aldrich社、1M）（8.03g、40.4mmol）を注射器を用いて加えた。反応系を約50℃に加熱した。ブタンガスの発生が認められた。溶液の体積を50mlとし、0.8M溶媒として重合反応に用いた。

【0080】*t*-BuLiのペンタン溶液（Aldrich社、1.7M）は、使用前にジフェニル酢酸のTHF溶液を用いて滴定し、濃度を決定した。反応容器は真空下フレーミングにより乾燥した。所定量のトルエン溶液をトルエン（40ml）と混合し、-5℃に冷却した。これに所定量の*t*-BuLiペンタン溶液を加え、数分間反応させて鉛体を形成させた。単量体溶液を系の温度が上がらない程度の速さで加えた。単量体を加えると重合系は黄色を呈するが、重合が完結するとこの色は消えた。メタノールを加えることにより重合反応を停止し、生成物をヘキサンに沈殿させて回収して、ガラスフィルターで濾過し、固形分を60℃で1日間真空乾燥させた。

【0081】ここで得られた重合体10gをテトラヒドロフランに40g溶解させ、少量の塩酸を加え2.5gの水を加え60℃で4～5時間攪拌した。この反応液をヘキサンに落とし再沈させた。ガラスフィルターで濾過し、固形分を60℃で1日間真空乾燥させた。これによりテトラヒドロフランを除去したベース樹脂を得た。

【0082】重量平均分子量は、ポリスチレン換算で15000であった。Mw/Mnは1.1であった。

【0083】上記で得られた重合体5gを、テトラヒドロフラン20gに再び溶解させ、重合体内のカルボン酸の1.2モル倍のジヒドロフランを加え、少量の塩酸を滴下し少し発熱したのち、温度が上がらないようにし3時間室温で反応させた。そののち、1晩放置し充分平衡状態になったのち、ヘキサンに再沈し、ガラスフィルターで濾過し、固形分を60℃で3日間真空乾燥させた。

【0084】得られた重合体をd化クロロホルムに少量溶解し、NMRにて組成比を調べたところ、メンチルアクリレート43mol％、テトラヒドロピラニルメタクリレート34mol％、メタクリル酸23mol％であった。

【0085】重合例-2

t-BuLiのペンタン溶液の量を1.2倍にした以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で11000であった。Mw/Mnは1.1であった。NMRにて組成比を調べたところ、メンチルアクリレート43mol％、テトラヒドロピラニルメタクリレート34mol％、メタクリル酸23mol％であった。

【0086】重合例-3

t-BuLiのペンタン溶液の量を1.2倍にし、重合体内のカルボン酸の1.5モル倍のジヒドロフランを加えた以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で11000であった。Mw/Mnは1.1であった。NMRにて組成比を調べたところ、メンチルアクリレート43mol%、テトラヒドロピラニルメタクリレート39mol%、メタクリル酸18mol%であった。

【0087】重合例-4

単量体組成をメンチルアクリレート0.048mol、テトラヒドロピラニルメタクリレート0.052molにし、t-BuLiのペンタン溶液の量を1.2倍にした以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で11000であった。Mw/Mnは1.1であった。組成比はメンチルアクリレート48mol%、テトラヒドロピラニルメタクリレート34mol%およびメタクリル酸18mol%であった。

【0088】重合例-5

単量体組成をアダマンチルアクリレート0.038mol、テトラヒドロピラニルメタクリレート0.062molにした以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で14000であった。Mw/Mnは1.1であった。組成はアダマンチルアクリレート38mol%、テトラヒドロピラニルメタクリレート34mol%およびメタクリル酸28mol%であった。

【0089】重合例-6

単量体組成をメンチルアクリレート0.033mol、t-ブチルメタクリレート0.034mol、テトラヒドロピラニルメタクリレート0.033molにした以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で14000であった。Mw/Mnは1.1であった。組成はメンチルアクリレート33mol%、t-ブチルメタクリレート34mol%およびメタクリル酸33mol%であった。

【0090】重合例-7

単量体組成をビニルナフタレン0.025mol、メンチルアクリレート0.020mol、テトラヒドロピラ

ニルメタクリレート0.055molにした以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。分子量は、ポリスチレン換算で16000であった。Mw/Mnは1.1であった。組成はビニルナフタレン25mol%、メンチルアクリレート20mol%、テトラヒドロピラニルメタクリレート33mol%およびメタクリル酸22mol%であった。

【0091】重合例-8

単量体組成をテトラヒドロピラニルシクロヘキセン-3-カルボン酸0.060molおよびテトラヒドロピラニルメタクリレート0.040molにした以外は、重合例-1と同様の方法でベース樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で12000であった。Mw/Mnは1.15であった。ベース樹脂の単量体単位に対し、当モルのジヒドロピランを滴下した以外は重合例-1と同様の方法でレジスト用樹脂を得た。テトラヒドロピラニルは、42mol%導入されていた。

【0092】重合例-9

単量体をシクロヘキセン-3-テトラヒドロピラニルカルボン酸0.1molにし当モルのジヒドロピランを滴下した以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で8000であった。Mw/Mnは1.15であった。テトラヒドロピラニルは、46mol%導入されていた。

【0093】重合例-10

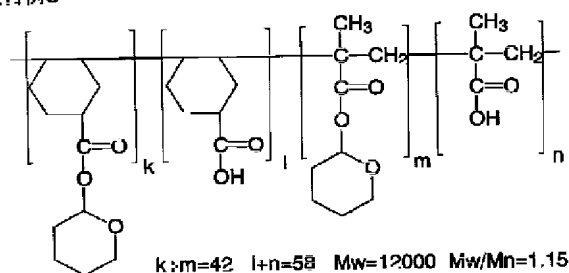
単量体を5-ノルボルネン-2-テトラヒドロピラニルカルボン酸0.1molにし、当モルのジヒドロピランを滴下した以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で7000であった。Mw/Mnは1.2であった。テトラヒドロピラニルは、45mol%導入されていた。

【0094】重合例-11

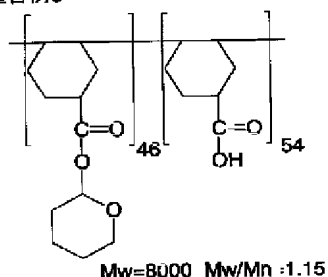
単量体を5-イソボルネン-2-テトラヒドロピラニルカルボン酸0.045molにし、当モルのジヒドロピランを滴下した以外は、重合例-1と同様の方法で樹脂を得た。重量平均分子量は、ポリスチレン換算で6000であった。Mw/Mnは1.2であった。テトラヒドロピラニルは、42mol%導入されていた。

【化3】

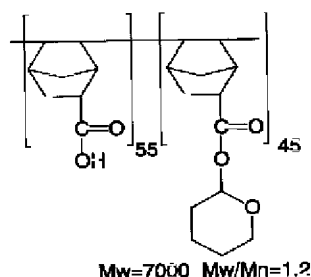
重合例8



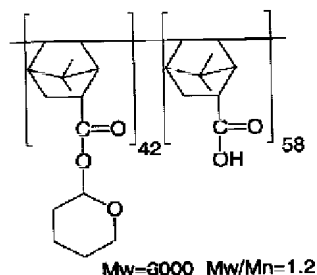
重合例9



重合例10



重合例11



【0095】比較重合例-1

メンチルアクリレート0.043mol、テトラヒドロピラニルメタクリレート0.034molおよびメタクリル酸0.023molをテトラヒドロフラン（THF）20gに溶解し、アゾビスブチロニトリル（AIBN）0.0125molを重合開始剤として加えた。アルゴン雰囲気下で液体窒素温度で3回凍結脱気をおこなった。これをアルゴン雰囲気下において、60℃で30時間反応させた。反応液にメタノールを2ml加え反応を停止した。ヘキサン250gを攪拌しながら、反応液を1滴づつ落とし再沈をおこなった。ガラスフィルターで濾過し、固形分を60℃で3日間真空乾燥させた。分子量は、ポリスチレン換算で15000であった。Mw/Mnは1.7であった。

【0096】上述の重合例で得られた樹脂および比較重合体に対して、次のような光酸発生剤をそれぞれ配合して露光実験をおこなった。

【0097】実施例-1

〔分子量分布の効果〕重合例-1で得られた樹脂、1.0gに、光酸発生剤としてトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホン酸（以下TPS・OTfという）を0.05g加え、プロピレングリコールモノメチル

ルエーテルアセテート（PGMEA）4.2gに溶解させ、レジスト溶液を得た。（レジスト1）

【0098】同様に比較重合例-1で得られた樹脂、1.0gに、光酸発生剤としてTPS・OTfを0.05g加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）4.2gに溶解させ、レジスト溶液を得た。（レジスト2）得られた2種のレジスト溶液を、スピンコート法により3000回転/分で30秒間でシリコンウェハー上に回転塗布した。その後、ホットプレート上で120℃で90秒間露光前ベークを行った。レジストの厚みは、0.5μmであった。これに、ArFエキシマレーザー光（波長193nm）で露光を行い、ライン&スペースをパターンニングした。露光装置はニコン社製ArF露光装置（NA=0.55、σ=0.7）を用いた。

【0099】これを100℃で180秒間露光後ベークを行った後、0.04Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で25℃で60秒間現像した。これにより、レジスト膜の露光部分が選択的に溶解・除去されてポジ型のパターンが形成された。得られたパターンの断面図は図1に示すとおりであった。両レジストとも、0.15μmのライン&スペースが解像された。

【0100】

表1

	レジスト1	レジスト2
樹脂	重合例-1	比較重合例-1
解像性	0.15 μm	0.15 μm
感度	4.4 mJ	4.8 mJ

【0101】これより、本発明の感光性組成物は、感度低下をおこしていないことがわかる。このとき、レジストの形状は、本発明のレジストは比較例に比べてレジストの壁面がより垂直になっており、形状が向上していた。

【0102】実施例-2

〔2種類の分子量分布が狭い樹脂の混合の効果〕重合例-1で得られた樹脂、1.0 gに、光酸発生剤としてTPS・OTfを0.05 g加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）4.2 gに溶解させ、レジスト溶液を得た。（レジスト1）

【0103】レジスト1の組成を重合例-1で得られた樹脂、0.5 gと重合例-2で得られた樹脂、0.5 g

表2

	レジスト6	レジスト7	レジスト8	レジスト9
解像性	0.15 μm	0.15 μm	0.14 μm	0.15 μm
感度	4.4 mJ	4.0 mJ	4.7 mJ	4.8 mJ
エッチング速度	1.0	1.0	0.97	0.92

【0109】このように、2種類の分子量分布の狭い樹脂を混ぜると、組成が同じで分子量が低いものを混合すると感度が上昇し、分子量が低くかつ溶解抑止基の分律の高いものを混合すると解像性能が向上し、分子量が低くかつ耐ドライエッチング基の分律の高いものを混合すると耐ドライエッチング性が向上することがわかる。

表3

レジスト	樹脂	感度mJ	解像度 $\mu\text{mL}/\text{S}$	その他
レジスト6	重合例-5	7.0	0.15	
レジスト7	重合例-6	12.5	0.17	PEB140℃
レジスト8	重合例-7	17.8	0.15	
レジスト9	重合例-8	12.0	0.15	
レジスト10	重合例-9	11.2	0.15	
レジスト11	重合例-10	21.4	0.16	
レジスト12	重合例-11	19.8	0.15	

【0112】これにより、アクリル樹脂に限らずArFレジストの狭分子量化によって、レジストパターンを形成できることが分かる。

【0113】ポリヒドロキシスチレンとの比較

リビングアニオン重合法で合成したKrF用レジスト（ポリヒドロキシスチレンを23%ト-ブトキシカルボニル化した樹脂、 $M_w=6000$ 、 $M_w/M_n=1.1$ ）（樹脂A）と、ラジカル重合で重合した樹脂（ポリヒドロキシスチレンを23%ト-ブトキシカルボニル化した樹脂、 $M_w=5700$ 、 $M_w/M_n=1.9$ ）（樹

を混合したものに変更した以外は、レジスト1と同様の方法で、レジスト溶液を得た。（レジスト3）

【0104】レジスト1の組成を重合例-1で得られた樹脂、0.5 gと重合例-3で得られた樹脂、0.5 gを混合したものに変更した以外は、レジスト1と同様の方法で、レジスト溶液を得た。（レジスト4）

【0105】レジスト1の組成を重合例-1で得られた樹脂、0.5 gと重合例-5で得られた樹脂、0.5 gを混合したものに変更した以外は、レジスト1と同様の方法で、レジスト溶液を得た。（レジスト5）

【0106】これらのレジストを実施例1と同様の方法で塗布、露光前ベーク、露光、露光後ベーク、現像を行い、ポジ型のパターンが形成された。

【0107】また、各サンプルの耐ドライエッチング性を測定をおこなった。測定条件は、エッチングガス CF_4 、30 sccm、0.1 mtorr、150Wである。得られた結果は表2にまとめた通りであった。

【0108】

【0110】実施例-3

重合例-5～11で得られた樹脂、1.0 gに、光酸発生剤としてTPS・OTfを0.05 g加え、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）4.2 gに溶解させ、レジスト溶液を得た。

【0111】

樹脂B）をPGMEAに20%溶解し、得られた2種の溶液を、スピコート法により3000回転/分で30秒間でシリコンウェハー上に回転塗布した。その後、ホットプレート上で120℃で90秒間ベークを行った。0.21 Nテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液中で25℃で60秒間浸し表面を侵食した。

【0114】同様に重合例-1と比較重合例-1で得た樹脂を同様な工程を行い、これらの表面状態を、原子間力顕微鏡（AFM）で表面荒れを観察した。

表4

樹 脂	分子量分布	相関長
樹脂A (PHS)	1.1	1.0 nm
樹脂B (PHS)	1.9	2.5 nm
重合例-1 (アクリル)	1.1	1.0 nm
比較重合例-1 (アクリル)	1.7	5.0 nm

【0115】相関長は凹凸の発生確率が指数関数に従うと考えた時の凹凸の度合いをあらわし、大きいほど凹凸が大きい。アクリル系は狭分散化による効果が高いことがわかる。これは、本願中で指摘したように、エネルギー状態がアクリルの方が不安定であることに起因する。

【0116】

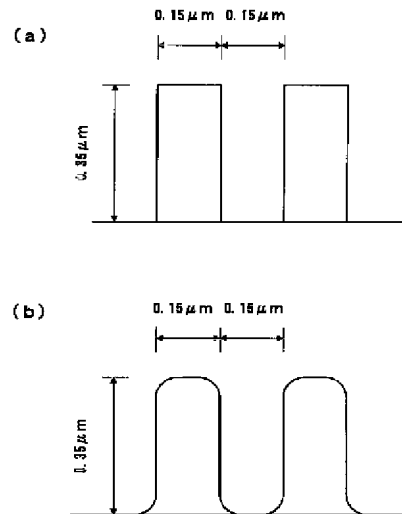
【発明の効果】本発明によれば、光透過性に優れ、ドライエッチング耐性に優れ、酸触媒による反応効率が高

く、かつアルカリ溶解性、基板との密着性に優れる感光性組成物が提供されること、ならびに本発明のパターン形成方法によれば、表面粗さの小さい、優れたパターン形状のパターンが形成されることは「発明の概要」の項に前記したとおりである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明によるレジスト(a)、および比較例のレジスト(b)によるパターンの断面模式図。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H01L 21/027

識別記号

F I
H01L 21/30

502R

(参考)

- (72)発明者 後河内 透
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 沖 野 剛 史
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内
- (72)発明者 信 田 直 美
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会
社東芝研究開発センター内

F ターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09
AA14 AB16 AB17 AB20 AC04
AC08 AD03 BE00 BE10 CB08
CB14 CB16 CB41 CB51 CB52
CB56 CC20 EA04 FA10 FA17
4J002 BC011 BG041 BG051 BK001
EN136 EQ016 EU046 EU186
EV046 EV166 EV216 EV236
EV246 EV296 EW176 FD156
FD206 GP03
4J011 QB01 SA79 SA83 SA84 SA87
UA01 VA02 WA01